

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月 14日  
Date of Application:

出願番号 特願 2003-037122  
Application Number:

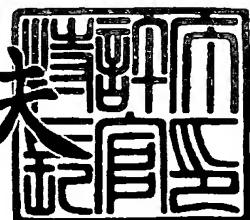
[ST. 10/C] : [JP 2003-037122]

出願人 ミネベア株式会社  
Applicant(s):

2004年 1月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 C10485

【提出日】 平成15年 2月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 1/14

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県磐田郡浅羽町浅名 1743-1 ミネベア株式会

社 浜松製作所内

【氏名】 小林 修

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県磐田郡浅羽町浅名 1743-1 ミネベア株式会

社 浜松製作所内

【氏名】 伊藤 清

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県磐田郡浅羽町浅名 1743-1 ミネベア株式会

社 浜松製作所内

【氏名】 法月 正志

【特許出願人】

【識別番号】 000114215

【氏名又は名称】 ミネベア株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068618

【弁理士】

【氏名又は名称】 尊 経夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100093193

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 壽夫

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100104145**【弁理士】****【氏名又は名称】** 宮崎 嘉夫**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 018120**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

**【書類名】 明細書**

**【発明の名称】 MnZn系フェライト電波吸収体**

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 40.0 ~ 49.9 mol%、 $\text{ZnO}$ : 4.0 ~ 26.5 mol%、 $\text{TiO}_2$ および $\text{SnO}_2$ のうちの1種または2種: 0.1 ~ 4.0 mol%、および残部 $\text{MnO}$ を含有するスピネル主相と、主成分として $\text{CaO}$ を含有する副相とからなり、スピネル主相の質量比がスピネル主相と副相との合計質量に対し 50 ~ 99 mass%であることを特徴とする電波吸収体。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、マンガン亜鉛系フェライトからなり、高周波帯域でも優れた電波吸収特性を有する電波吸収体に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】**

電磁波を吸収する電波吸収体には、抵抗体のオーム損失を利用するもの、誘導体の誘電損失を利用するもの、並びに磁性体の磁気損失を利用するものがある。そして磁気損失を利用する電波吸収体の場合、その電波吸収特性は、透磁率および誘電率に基いて次式

**【式 1】**

$$\text{反射減衰率} = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_o}{Z_{in} + Z_o} \right|$$

$$Z_{in} = Z_o \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left( j \frac{2\pi}{c} f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right)$$

[式中、 $\mu$  は透磁率を表し、 $\epsilon$  は誘電率を表し、 $c$  は光速を表し、 $f$  は電磁波の周波数を表し、 $d$  は電波吸収体の厚さを表し、そして  $Z$  はインピーダンスを表す。] に従って算出される反射減衰量により評価することができる。一般に、電波

吸収体の反射減衰量が20dB以上である場合、その周波数帯域において電波吸収特性は十分であると見なされる。

#### 【0003】

磁気損失を利用する電波吸収体には、マンガン亜鉛系フェライトおよびニッケル亜鉛系フェライトのようなフェライト材料からなるものが挙げられる。前者は主に30MHz～500MHzの比較的低い周波数帯域の電磁波を吸収する目的で使用され、後者は500MHz以上の比較的高い周波数帯域の電磁波を吸収する目的で使用されている。しかしながら、ニッケル亜鉛系フェライトは高価であるため、高周波数帯域においても、より安価なマンガン亜鉛系フェライトを使用することが好ましい。

#### 【0004】

ところで、電波吸収体としてマンガン亜鉛系フェライト ( $MnZn$ 系フェライト) を用いる場合、吸収する周波数帯域が高くなるにつれて渦電流が流れ、これによる損失が増大する。従って、高周波数帯域の電磁波を吸収できる $MnZn$ 系フェライトでは、その比抵抗を大きくする必要がある。しかしながら、一般的に  $Fe_2O_3$ を化学量論的組成である50mol%より過剰に含有する $MnZn$ 系フェライトは、焼成時に  $Fe^{3+}$ が還元されて  $Fe^{2+}$ が生成し、そして  $Fe^{3+}$ と  $Fe^{2+}$ との間で容易な電子の授受が発生するので、比抵抗が  $1\Omega m$ 以下の低い値となってしまう。このため、 $MnZn$ 系フェライトを電波吸収体として使用できるのは、高くとも数百kHz程度の周波数帯域についてのみであり、これを超える周波数帯域では透磁率が著しく低下して軟磁性材料としての特性を失い、電波吸収体として機能しなくなる。

#### 【0005】

比抵抗を高めた $MnZn$ 系フェライトとしては例えば、副成分として  $CaO$ 、 $SiO_2$ 等を添加して結晶粒界を高抵抗化すると共に、1200°C程度の低温焼成を行って、結晶粒径を一般的な  $20\mu m$ 程度から  $5\mu m$ 程度に小さくして結晶粒界の割合を増加させたものが知られている。しかしながら、このような $MnZn$ 系フェライトでも、結晶粒界自体の抵抗が低いため、 $1\Omega m$ の水準を超える比抵抗を得ることは困難である。また、 $CaO$ を0.20mass%以上添加すると、

フェライトの焼成時に異常粒成長が発生して特性が著しく劣化してしまう。

### 【0006】

高い比抵抗を有するMnZn系フェライトとして、基本成分組成が、MnO：20～30mol%、ZnO：18～25mol%および残部Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、直流比抵抗が0.3Ωm以上で、1kHzでの誘電率εが100000以下であることを特徴とするものが知られている（例えば、特許文献1参照。）。該フェライトは、CaO、SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>および／またはTiO<sub>2</sub>を添加することにより高抵抗化を計っているが、該フェライトで達成し得る比抵抗も0.3～2.0Ωmであり、依然として高周波数帯域の電磁波を吸収するには不十分である。

### 【0007】

また、基本成分組成が、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：45～48.6mol%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との和が略50mol%となるモル比のMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO：28～50mol%および残部ZnOであり、副成分としてSiO<sub>2</sub>およびCaO：0.01～0.5mass%を含有し、Fe<sup>2+</sup>を1mol%以下（0mol%を除く）としたことを特徴とするMnZn系フェライトも知られている（例えば、特許文献2参照。）。該フェライトは偏向ヨークのコア材を用途とし、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量を50mol%未満とすることにより高い比抵抗を達成したものである。しかしながら、このMnZn系フェライトもまた64～100kHz程度の周波数帯域での使用を対象としたものであり、1MHzを超えるような高周波数帯域での使用には適さない。

### 【0008】

さらに、基本成分組成が、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：44.0～50.0mol%（但し、50.0mol%は除く）、ZnO：4.0～26.5mol%、TiO<sub>2</sub>およびSnO<sub>2</sub>のうちの1種または2種0.1～8.0mol%、残部MnOであり、かつ150Ωm以上の電気抵抗を有することを特徴とするMnZn系フェライトが知られている（例えば、特許文献3参照。）。該MnZn系フェライトは、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量を50mol%未満とすることにより、その比抵抗が高められている。

### 【0009】

#### 【特許文献1】

特開平9-180925号公報

**【特許文献2】**

特開平7-230909号公報

**【特許文献3】**

特許第3108803号公報

**【0010】****【発明が解決しようとする課題】**

高周波数帯域の電磁波の吸収に使用し得る電波吸収体は、比抵抗に加えて、透磁率および誘電率について適当な特性を發揮する必要がある。また従来の電波吸収体は、吸収可能な周波数帯域が狭く、フェライト焼結体のみから構成することができなかった。

**【0011】**

本発明は上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、電波吸収体に要求される特性を兼備して電波吸収特性に優れ、高周波数帯域でも使用可能であり、かつ安価なMn-Znフェライトからなる電波吸収体を提供することにある。

**【0012】****【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、上記課題に鑑みて鋭意研究を行った結果、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ をその化学量論的組成である50mol%より少ない量で含有し、同時に $\text{Mn}_2\text{O}_3$ および $\text{FeO}$ が極少量でしか存在しないMn-Zn系フェライトは、従来では考えられなかつたほどの高濃度で $\text{CaO}$ を含有しても、フェライト焼結体の特性が低下しないことを発見した。そして該Mn-Znフェライトは、フェライト材料となるスピネル主相と $\text{CaO}$ を主成分とする副相との比率を適宜変更することにより広範囲の高周波数帯域で効率良く電波を吸収する電波吸収体とし得ることを確認して本発明を完成させた。

**【0013】**

従って、本発明は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :40.0~49.9mol%、 $\text{ZnO}$ :4.0~26.5mol%、 $\text{TiO}_2$ および $\text{SnO}_2$ のうちの1種または2種:0.1~4.0mol%、および残部 $\text{MnO}$ を含有するスピネル主相と、主成分として $\text{CaO}$ を

含有する副相とからなり、スピネル主相の質量比がスピネル主相と副相との合計質量に対し50～99mass%であることを特徴とする電波吸収体に関する。

#### 【0014】

本発明の電波吸収体は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を40.0～49.9mol%の量で含有し、その含有量は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の化学量論的組成である50mol%未満である。これは電波吸収体を還元性雰囲気で焼成する際に、50mol%を超える分の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が還元されて $\text{Fe}^{2+}$ が生成し、 $\text{MnZn}$ 系フェライトの比抵抗を低下させることを防止するためである。これにより、還元性雰囲気で焼成した場合でも、本発明の電波吸収体中には $\text{Fe}^{2+}$ は殆ど存在しない。

#### 【0015】

また本発明の電波吸収体は、0.1～4.0mol%の $\text{TiO}_2$ および/または $\text{SnO}_2$ を含有する。 $\text{MnZn}$ 系フェライトを酸化性雰囲気で焼成した場合、 $\text{Mn}^{2+}$ の酸化により $\text{Mn}^{3+}$ が生成して軟磁性を劣化させる惧れがあるが、該酸化は $\text{Ti}^{4+}$ および/または $\text{Sn}^{4+}$ をスピネル格子中に固溶させることにより防止することができる。これにより、酸化性雰囲気で焼成した場合でも、本発明の電波吸収体中には $\text{Mn}^{3+}$ は殆ど存在しない。但し、 $\text{TiO}_2$ および/または $\text{SnO}_2$ の量が0.1mol%未満ではその効果が乏しく、一方4.0mol%より多いと初透磁率が低下するので好ましくない。

#### 【0016】

従って、本発明の電波吸収体は、軟磁性および比抵抗の劣化の原因となる $\text{Mn}^{3+}$ を殆ど含有せず、また比抵抗を著しく低下させる $\text{Fe}^{2+}$ を殆ど含有しないので、高い比抵抗と良好な軟磁性を兼備することができる。好ましい $\text{Mn}^{3+}$ の含有量は $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 換算で0.5mol%以下であり、また好ましい $\text{Fe}^{2+}$ の含有量も $\text{FeO}$ 換算で0.2mol%以下である。

#### 【0017】

本発明の電波吸収体における $\text{ZnO}$ の含有量は4.0～26.5mol%である。 $\text{ZnO}$ の含有量は少なすぎると電波吸収体の初透磁率が低下し、逆に高すぎると飽和磁化およびキュリー温度が低下する。

#### 【0018】

本発明の電波吸収体は、スピネル主相に加えて、主にCaOからなる副相を含有する。CaOは、MnZn系フェライトに添加した場合、結晶粒界に偏析して高抵抗化することができるが、従来のMnZn系フェライトではCaOを0.20 mass%以上添加すると異常粒が発生して著しく特性を劣化させていた。これに対して本発明の電波吸収体では、上記のような組成、即ち50 mol%未満のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有し、かつMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびFeOが極微量でしか存在しない組成のスピネル主相を採用することにより、MnZn系フェライトに1.00 mass%以上のCaOを添加しても異常粒は発生しない。

#### 【0019】

CaOはMnZnフェライトの粒界層に絶縁層を形成するので、透磁率の大きなスピネル主相と、CaOを含む非磁性の副相との混合比を適宜選択することによって、電波吸収体の透磁率を調節することができる。同様に、誘電率の大きなスピネル主相と、小さな副相との混合比を適宜選択することによって、電波吸収体の誘電率を調節することができる。但し、CaOの含有量が多過ぎると軟磁性が低下し、また少なすぎると初透磁率および誘電率の制御ができないので、スピネル主相と副相との質量比は99:1~50:50の範囲内とする必要がある。

#### 【0020】

副相は、CaO以外に、MnZn系フェライトの添加剤として一般に用いられている成分を含有し得る。これらは焼結を促進する作用、高抵抗化する作用等を有し、例えばSiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、HfO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CuO等である。但し、これらの添加剤の含有量が多過ぎると異常粒が成長してしまうため、それぞれの含有量はSiO<sub>2</sub>:1.00 mass%以下、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.20 mass%以下、MoO<sub>3</sub>:0.20 mass%以下、ZrO<sub>2</sub>:0.20 mass%以下、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.20 mass%以下、HfO<sub>2</sub>:0.20 mass%以下、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.20 mass%以下、そしてCuO:12.00 mass%以下とするのが好ましい。

#### 【0021】

本発明の電波吸収体の製造では、スピネル主相の成分であるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOおよびMnOの原料粉末を所定の比率で混合し、この混合粉末を仮焼した後に微

粉碎する。仮焼温度はスピネル主相の組成により変化するが、800～1000℃の範囲内で選択される。また、微粉碎は汎用のボールミル等を用いて行うことができる。こうして得られた混合粉末に、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、CaOおよび所望による他の副成分の粉末を添加および混合して目標組成の混合粉末を得る。その後、通常のフェライト製造プロセスに従って造粒および成形し、そして1000～1300℃で焼成する。造粒にはポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、メチルセルロース、ポリエチレンオキシド、グリセリン等のバインダーを添加する方法を、また成形には例えば80 MPa以上の圧力を加えて行う方法をそれぞれ採用することができる。また焼成および焼成後の冷却は、焼成炉中を窒素ガス等の不活性ガスで満たした後に酸素分圧を制御しながら行うことができる。大気中で焼成することもできる。

### 【0022】

#### 【実施例】

以下の例で本発明をより詳細に説明するが、これらの例は本発明をある特定の態様に制限することを意図しない。

### 【0023】

#### 実施例1～3および比較例1～2

表1に示す量のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOおよびMnOの原料粉末をアトライターで混合した後、空気中、850℃で2時間仮焼きし、その後アトライターにて1時間粉碎した。この粉末に表1に示す量のTiO<sub>2</sub>またはSiO<sub>2</sub>、およびCaOを添加してさらにアトライターにて1時間混合した。次いで該混合粉末にポリビニルアルコールを添加して造粒し、80 MPaの圧力で成形した。その後、成形体を焼成炉に入れ、窒素ガスを導入して雰囲気を調整し、1200℃で2時間焼成し、次いで冷却して外径7.0 mm、内径3.0 mm、高さ10.0 mmの試料を得た。

上記で得られた試料について、滴定法を用いて試料中のMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびFeOを定量した。また同軸管Sパラメータ法を用いて異なる周波数における試料の透磁率および誘電率を測定し、反射減衰量を算出して電波吸収特定を評価した。結果を図1に図示する。

【表1】

[表1]

試料番号	スピネル主相 [mol%]					副相 <sup>3)</sup> [mass%]	滴定分析結果 [mol%]	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	MnO <sup>2)</sup>	ZnO	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>		Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
比較例1	47.0	39.0	13.0	1.0	-	0.0	0.1	0.1
実施例1	47.0	39.0	13.0	1.0	-	1.0	0.1	0.1
実施例2	47.0	39.0	13.0	-	1.0	25.0	0.1	0.1
実施例3	47.0	39.0	13.0	1.0	-	50.0	0.1	0.1
比較例2	47.0	39.0	13.0	1.0	-	60.0	0.1	0.1

1) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFeOを含めてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とした。

2) MnOとMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含めてMnOとした。

3) スピネル主相と副相との合計に基く質量%

#### 【0024】

図1から明らかなように、実施例1および2の試料は共に30～500MHzの周波数帯域で20dB以上の反射減衰率を有しており、低周波用電波吸収体として十分に機能する。一方、実施例3の試料は、500MHz以上の周波数帯域で20dB以上の反射減衰率を有しており、フェライト焼結体のみでも高周波用電波吸収体(500～1000MHz)となり得る。

これに対して比較例1の試料は、反射減衰率の曲線のピークがシャープであり、電波吸収体として使用した場合、吸収できる電磁波の帯域が狭い。また比較例2の試料は、磁性体であるスピネル主相の質量比が低過ぎるため、全帯域にわたり良好な電波吸収特性が得られない。

#### 【0025】

##### 【発明の効果】

本発明の電波吸収体は、Mn-Zn系フェライトであるスピネル主相と、CaOを主成分とする副相より構成し、スピネル主相と副相との比率を調節することにより、透磁率および誘電率を適切に制御して優れた電波吸収特性を達成し得る。該電波吸収体は高周波帯域での使用に適し、さらに吸収できる周波数帯域も広いものである。また本発明の電波吸収体はフェライト焼結体のみから構成されるので、電波吸収体の設計の自由度が大幅に拡大するのみならず、電波吸収体の放熱

性の向上等の利点も得られる。

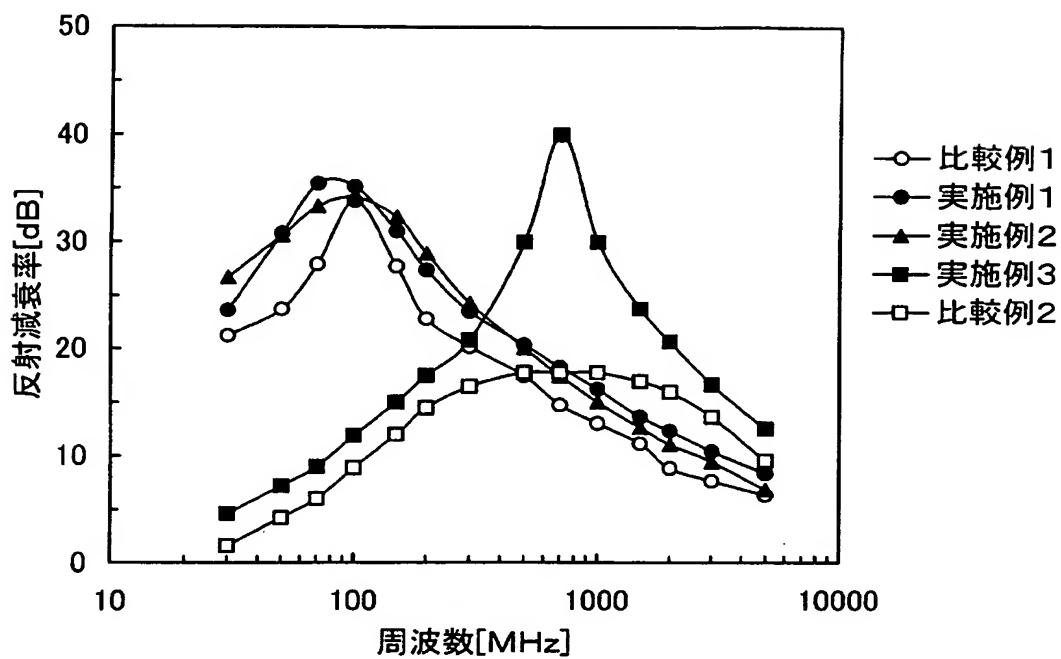
【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、各周波数における反射減衰率により、本発明の電波吸収体の電波吸収特性を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図1】

図1:周波数特性



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた電波吸収特性を有し、かつ高周波帯域の電磁波をも吸収可能であるMnZn系フェライトに基く電波吸収体を提供する。

【解決手段】  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ：40.0～49.9 mol%、 $\text{ZnO}$ ：4.0～26.5 mol%、 $\text{TiO}_2$ および $\text{SnO}_2$ のうちの1種または2種：0.1～4.0 mol%、および残部 $\text{MnO}$ を含有するスピネル主相と、主成分として $\text{CaO}$ を含有する副相とからなり、スピネル主相の質量比がスピネル主相と副相との合計質量に対して50～99 mass%であることを特徴とする電波吸収体。

【選択図】 なし

特願2003-037122

出願人履歴情報

識別番号 [000114215]

1. 変更年月日 1990年 8月23日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 長野県北佐久郡御代田町大字御代田 4106-73  
氏 名 ミネベア株式会社